

HYDROGEN STORAGE ALLOY

Patent number: JP2001098336
Publication date: 2001-04-10
Inventor: FUKUNO AKIRA
Applicant: TDK CORP
Classification:
- international: C22C14/00; B22F1/00; C22C27/06; H01M4/38
- european:
Application number: JP19990274049 19990928
Priority number(s):

Abstract of JP2001098336

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy excellent in durability by preventing the pulverization caused by the repeated use of the occluding and discharging of gaseous hydrogen and capable of reducing the cost by a simple producing process.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy having a composition of $Ti_a-V_1-a-b-Cr_b$ where (a) lies in the range of 0.2 to 0.5; (b) of 0.1 to 0.55; and $a+b$ of 0.4 to 0.9) and the volume average grain size of 0.5 to $40\ \mu m$ and also having a body-centered cubic structure of a single phase is composed of powder obtained by subjecting a powder composition produced from the metal powder of Ti, V and Cr by a mechanical alloying method to heat treatment.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98336

(P2001-98336A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 C 14/00

C 2 2 C 14/00

A 4 K 0 1 8

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/00

E 5 H 0 0 3

C 2 2 C 27/06

C 2 2 C 27/06

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-274049

(22) 出願日

平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100108121

弁理士 奥山 雄毅

Fターム(参考) 4K018 AA06 BA03 BA20 BB04 BC16

BD07 FA23

5H003 AA02 AA04 BA00 BA03 BA09

BB02 BC01 BC05 BC06 BD02

BD03

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用による微粉化を防ぐことで耐久性に優れ、簡単な製造工程でコストを削減することができる水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 メカニカルアロイング法でTi、V、Crの金属粉から製造される粉体組成物を、熱処理して得られる粉体であって、 $Ti_a - V_{1-a-b} - Cr_b$ (ここで、aが0.2以上で0.5以下、bが0.1以上で0.5以下、a+bが0.4以上で0.9以下の範囲にある。)の組成と、0.5μm以上40μm以下の体積平均粒径とを有し、かつ単相で体心立方晶構造の水素吸蔵合金である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ti_a - V_1 - a - b - Cr_b$ (ここで、 a が0.2以上で0.5以下、 b が0.1以上で0.55以下、 $a+b$ が0.4以上で0.9以下の範囲にある。)の組成で、体積平均粒径が $0.5\mu m$ 以上 $40\mu m$ 以下で、かつ体心立方晶構造の单相であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 前記水素吸蔵合金は、結晶粒界を有しない単一の結晶粒で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金は、複数の結晶粒から構成され、かつ結晶粒界が粉体表面に表れず、粉体内部にのみ存在することを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項4】 前記水素吸蔵合金は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Nb 、 Zn 、 Zr 、 Mo 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Al 、 Si 、 C 、 N 、 P 及び B で構成される群の中から選択される1種又は2種以上の元素を、0.005以上0.1以下の範囲で含有していることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

【請求項5】 前記水素吸蔵合金は、表面に Ni 含有表面層が形成されていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

【請求項6】 前記水素吸蔵合金は、メカニカルアロイング法により表面に Ni 含有表面層が形成されていることを特徴とする請求項5に記載の水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵量が高く、水素ガスの吸蔵・放出による繰返使用によっても微粉化されにくく、耐久性に優れていて、さらに製造コストの低い水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在のエネルギーシステムは、石油、石炭等のいわゆる化石燃料とこれらの化石燃料がウラン等の電子力発電に使用する核燃料により構成されている。しかし、化石燃料は有限であり、その枯渇が懸念されている。その代替エネルギーとして、貯蔵しにくい電気エネルギーや熱の余剰分として貯蔵・輸送可能で、さらに石油等のように燃料に変換可能な材料として水素ガスを利用するシステムが開発されている。水素ガスは燃焼すると水になり、化石燃料のように炭酸ガス、硫酸化物を形成することがなく、また核燃料のように核分裂物質による環境汚染を心配する必要のないクリーンなエネルギー源である。しかし、水素ガスは最も軽い燃料であり、質量当たりのエネルギー密度は非常に大きい、常温、常圧の通常環境では気体であり、体積当たりの貯

蔵できるエネルギーは非常に小さなものになってしまう。このため、水素ガスを液化して体積を常圧での水素ガスの体積と比べて約 $1/800$ にして貯蔵することも考えられるが、水素ガスの液化のためには $-253^{\circ}C$ という極低温で液化することが必要である。この水素ガスの液化に多量のエネルギーが必要であり、さらに輸送用には、液化水素ガスの蒸発を防ぐために断熱性があり、高圧に耐える特殊な容器が必要である。そこで、水素ガスを可逆的に吸蔵・放出できる水素吸蔵合金の開発が行われている。水素ガスの体積は耐圧性の特殊な容器に貯蔵しても約 $1/150$ 、液化しても約 $1/800$ であるが、この水素吸蔵合金は、水素ガスの体積を約 $1/1000$ にして吸蔵することが可能になる。このように、水素吸蔵合金を利用することにより、代替エネルギーの水素ガスを軽量で安全にかつ大量に輸送できるようになる。

【0003】さらに、水素吸蔵合金は、水素ガスの吸蔵・放出時に熱の放出・吸収を伴う可逆反応であり、熱エネルギーを化学エネルギーに変換する機能を有している。この機能を有することにより、熱エネルギーの貯蔵・輸送システムや化学ヒートポンプとして冷却システムに利用することができる。また、水素吸蔵合金は、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する機能も有しており、熱駆動型の静的水素コンプレッサーやアクチュエータとしても利用することができる。さらに、吸蔵・放出時の化学反応により直接電気エネルギーに変換する機能を有するために、燃料電池や二次電池にも利用することができる。このように水素吸蔵合金は幅広い機能を有しているが、いずれも比較的多量の水素吸蔵合金を必要とするので、水素吸蔵合金を繰返使用しても機能低下が少なく、耐久性に優れていること、また幅広い実用化に向けて水素吸蔵合金の価格が比較的安価であることが重要である。

【0004】水素吸蔵合金として、従来、例えば、特開平11-106859号公報では、一定の組成範囲にある $Ti-Cr-V-A$ 系合金(ここで、 A は、 $IIIb$ 族等の金属)で、加熱急冷して bcc 相に单相化させる水素吸蔵合金が提案されている。また、特開平11-144728号公報では、 $V-Ti-Cr$ 系の一定の組成を有し、結晶構造が体心立方構造の水素吸蔵合金粒子からなる電極が提案されている。特開平11-80865号公報では、 $V-Ti-Cr$ 系の一定の組成を有し、主相の平均結晶粒径が $40\mu m$ 以下で、急冷凝固法で製造する水素吸蔵合金とその製造方法が提案されている。

【0005】一方、特開平5-179372号公報では、化学式 $La_{1-x}MmNi_{5-y}Co$ にて表される原料にメカニカルアロイング法(以下、「MA法」と記す。)を施して粉末を形成するメカニカルアロイング工程と、この粉末を、実質的に $200^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ で、真空又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する熱処理工程と

を有する水素吸蔵合金の製造方法が提案されている。また、特開平5-9618号公報では、水素吸蔵合金の成分金属もしくはその成分金属を含有する合金の粉末混合物を材料として、MA法にて非晶質状態の合金粉末を製作し、次いで、融解することなく加熱して結晶化させる電池用水素吸蔵合金の製造方法が提案されている。さらに、特開平4-67566号公報では、少なくとも2種類以上の金属粉末をメカニカルアロイングによって合金化した粉末からなる燃料電池用電極の製造方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に提案又は開示されている水素吸蔵合金又は水素吸蔵合金の製造方法等では、以下に示すような問題点を有している。特開平11-106859号公報に提案されている水素吸蔵合金では、鋳造法により製造され、製造される鋳造体を粉砕する工程が必要となり、工程が複雑化し、また製造コストが高くなるという問題点がある。また、体心立方晶の相に单相化して2相界面で生ずる格子歪みによる水素ガスの吸蔵・放出の圧力差をなくすることができるが、水素ガスの吸蔵・放出時における水素吸蔵合金全体の膨張・収縮による格子歪みを除去することはできないという問題点がある。特開平11-144728号公報に提案されている水素吸蔵合金電極では、主体となる合金相は急冷凝固法で製造されるものであり、かつ、添加される希土類元素は製造時の不純な酸素を酸化物として除去して第2相を形成するためのものである。このために、水素吸蔵量が低下するとともに、微粉化を助長するという問題点がある。さらに、結晶粒径を小さくするのは、表面エネルギーを大きくして粒子の微粉化を防止するためのものであるが、根本的に微粉化を防止するものではない。さらに、特開平11-80865号公報の水素吸蔵合金では、希土類元素を必須添加元素としており、上記と同様に、急冷凝固法で製造する際の不純な酸素を酸化物として除去して第2相を形成するためのものであり、これにより上記同様に微粉化を助長するという問題点がある。さらに、特開平5-179372号公報で提案されている水素吸蔵合金と特開平5-9618号公報で提案されている電池用水素吸蔵合金は、La-Ni系合金であり、水素吸蔵量が多く、プラトー圧が低く扱いやすい。また、水素の吸蔵・放出速度が速い等の利点を有している。しかし、La、MmとNi、Coのコストの高い金属材料を使用しているために、大量の使用に問題がある。また、近年さらに水素吸蔵量の多い水素吸蔵合金が要求されており、La-Ni系合金は実用化されているが、水素吸蔵量が少ないためさらに大きな水素吸蔵量を有する水素吸蔵合金が求められている。特開平4-67566号公報で提案されている燃料電池用電極の製造方法では、製造される水素吸蔵合金電極がNi系合金の粉末であるために、平坦なプラトー圧が得

られず、また水素吸蔵量を多くすることができないという問題点がある。

【0007】本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされるものであり、その目的は、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用による微粉化を防ぎ、耐久性に優れた水素吸蔵合金を提供することである。また、高速急冷法のように高温にすることによる金属材料の酸化を防止して第2相の生成を防止することができ、また、鋳造法のように別途粉砕のための工程を付加することによる製造工程の複雑化を防ぎ、製造コストを下げることもできる水素吸蔵合金を提供することにある。さらには、水素吸蔵量を多くすることにより、貯蔵用材料、エネルギー変換材料、水素精製用材料、電池材料として幅広く利用できる水素吸蔵合金を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記のような問題点を解決し、その目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、 $Ti_a - V_{1-a-b} - Cr_b$ (ここで、aが0.2以上で0.5以下、bが0.1以上で0.55以下、a+bが0.4以上で0.9以下の範囲にある。)の組成で、体積平均粒径が $0.5\mu m$ 以上で $40\mu m$ 以下で、かつ体心立方晶構造の单相である水素吸蔵合金である。請求項2に記載の発明は、

結晶粒界を有しない単一の結晶粒で構成されている請求項1に記載の水素吸蔵合金である。請求項3に記載の発明は、複数の結晶粒から構成され、結晶粒界が粉体表面に表れず、粉体内部にのみ存在する請求項1に記載の水素吸蔵合金である。請求項4に記載の発明は、Mn、Fe、Co、Cu、Nb、Zn、Zr、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Al、Si、C、N、P及びBで構成される群の中から選択される1種又は2種以上の元素を、0.005以上0.1以下の範囲で含有している請求項1ないし3のいずれかに記載の水素吸蔵合金である。請求項5に記載の発明は、表面にNi含有表面層が形成されている請求項1ないし4のいずれかに記載の水素吸蔵合金である。請求項6に記載の発明は、メカニカルアロイング法により表面にNi含有表面層が形成されている請求項5に記載の水素吸蔵合金である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水素吸蔵合金について詳細に説明する。本発明の水素吸蔵合金は、 $Ti_a - V_{1-a-b} - Cr_b$ (ここで、aが0.2以上で0.5以下、bが0.1以上で0.55以下、a+bが0.4以上で0.9以下の範囲にある。)の組成を有する3元系の合金である。この各元素の原子比によって、 $150^\circ C$ 以下の低温及び大気圧近傍で高い水素吸蔵量を得ることが可能な水素吸蔵合金を提供することができる。それは、次のような理由によるものである。金属

元素が水素ガスを吸蔵するのは、水素ガスが水素原子となって、金属元素による結晶格子中に侵入又は固溶して侵入型水素化物を形成するからである。このとき、金属元素による結晶格子の結晶構造はほとんど変わらず、侵入する水素原子は結晶格子中の特定の格子間位置を占有する。このために、金属元素の結晶構造としては、充填率の高い面心立方晶構造（fcc構造）や最密六方晶構造（hcp構造）よりも、充填率が低く、結晶格子内に水素原子が占有できる空間が多数ある体心立方晶構造（bcc構造）がよい。さらに、金属元素としては、できるだけ多くの水素を吸蔵できて、かつ重量が小さい方がよく、このために原子量の小さい遷移金属が好ましい。V、Crは単独で、高温領域までbcc構造であり、また、Tiも高温で、bcc構造を有している。さらに、V、Cr、Tiは、周期表上第4周期に属し、遷移金属として原子量が小さい方である。また、Ti-Cr系の2元系合金は、温度や組成により複雑な結晶構造をとるが、VはCr、 α -Tiに対して全率固溶体を形成し、かつTi-Cr 2元系にVを添加することにより広い範囲でbcc構造の固溶体を安定的に形成させることができる。したがって、Ti-V-Cr 3元系合金を用いることにより、水素ガスの吸蔵・放出の反応性が高く、かつ水素吸蔵量の大きいbcc構造を有する単相の水素吸蔵合金を容易に得ることができる。

【0010】この3元系の中でTi量が増えると、bcc構造の格子寸法が拡大し、水素吸蔵量が増加する。高い水素吸蔵量を得るには、少なくとも0.2以上のTi量が必要である。しかし、Ti量を多くすると水素吸蔵量が増加するが、これにともなって、水素ガスを放出しない安定な水素化物が増加してプラトー圧が低下するために室温・大気圧近傍条件下で利用することができるプラトー領域が狭くなる。水素吸蔵量と実際の使用条件下のプラトー領域を考慮すると、Ti量が0.5を越えると実用的でなくなる。Ti量が多すぎると、水素ガスの吸蔵・放出による繰返使用によって微粉化が促進される。したがって、水素吸蔵量とプラトー圧を考慮するとTi量は0.2以上、0.5以下とする。さらに、hcp構造のTiの析出を抑制するため、Ti量は、0.45以下が好ましい。

【0011】この3元系の中でCr量が0.1未満では、室温・大気圧近傍の条件下ではプラトー圧が大気圧より低くなり、室温で利用することができるプラトー領域が狭くなる。しかし、Cr量が0.55を超えると、第2相として析出するTiCr₂ 相の量が増加し、水素吸蔵量が低下するだけでなく、水素の吸蔵・放出に伴う水素吸蔵合金の膨張・収縮による内部歪みや結晶粒界でのずれによって、割れやすくなり微粉化が生じ、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用に対する耐久性が低下する。したがって、水素吸蔵量と繰返使用に対する耐久性を考慮するとCr量は0.1以上、0.55以下とす

る。さらに、結晶の格子寸法が小さくなって水素吸蔵量が低下するのを防止するため、Cr量は、0.45以下が好ましい。

【0012】この3元系の中で、V添加によって水素吸蔵量の若干の増加が見られる。しかし、Vは、Ti、Crと周期表で同じ周期であり、TiとCrの間の族に属しており、物理的性質と化学的性質が大きく異なるために、主に安定したbcc構造の固溶体を形成することに寄与する。特に、Cr量の比率が大きくなると、TiCr₂ 相が析出して、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用に対する耐久性を大きく低下させ、さらに、固溶体の内部歪みを緩和する効果が無くなるために、微粉化しやすくなる。したがって、V量は、Ti量とCr量の比率によって添加する量が決定されるが、0.05以上、0.5以下とする。さらに好ましくは、V量は、0.3以下がよい。Vは、Ti-V-Cr 3元系合金をbcc構造にするために必要であるが、高価なのでできるだけ少量にすることが好ましい。

【0013】本発明の水素吸蔵合金は、体心立方晶構造（bcc構造）の単相を有するものである。単相とは、Ti、Cr、Vによるものであっても、主相の固溶体以外の第2相を含まないことをいう。第2相があると異相界面ができるため、異相界面が割れの起点となってしまう。これは、水素吸蔵合金の膨張・収縮時に主相と第2相の膨張・収縮の大きさが異なるために、内部歪みやずれが生じる。このために、水素ガスの吸蔵・放出による繰返使用によって微粉化が促進されることになる。したがって、第2相のない単相の水素吸蔵合金が好ましい。また、金属酸化物、その他の不純物介在物も少ない方がよいが、全く含まないことをいうものではない。不純物等を全く含まないように製造することは困難だからである。また、微粉化を促進しない程度の量で有れば、希土類等の金属元素を添加して酸化を防止するために適宜添加することができる。水素吸蔵合金の結晶構造は、bcc構造が好ましい。先に説明したように、fcc構造等と比較して充填率が低いために内部に大きな空間があり、原子半径の小さな水素原子は結晶内部に入りやすく、水素吸蔵量を大きくすることができる構造だからである。

【0014】本発明の水素吸蔵合金は、体積平均粒径（以下、「平均粒径」という。）が、0.5 μ m以上で40 μ m以下の粉体である。水素ガスの吸蔵・放出反応は水素吸蔵合金の表面で発生する。したがって、平均粒径を小さくすることで、単位重量当たりの表面積を増加させて反応がよく起こるようにして、水素ガスの吸蔵・放出の反応速度を速くすることができる。しかも、平均粒径が小さいので微粉化しづらくなる。しかし、平均粒径を小さく製造するには非常に大きなエネルギーを必要とするために製造コストが大きくなる。また、平均粒径が小さい場合は、粒径分布が広くなるために、粉体粒子

製造後に分級工程を必要とする場合があり、製造工程が複雑になり製造コストが高くなる原因となる。一方、平均粒径が大きい場合は、単位重量当たりの表面積が低下し、また、粉体内部の水素の拡散に時間を必要とするために、水素ガスの吸蔵・放出の反応速度が低下する。また、製造時に第2相の析出する割合が増加するために水素の吸蔵・放出の繰返使用によって破壊されやすくなり、微粉化が促進されるおそれがある。したがって、反応速度と微粉化を考慮すると、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以上で $40\mu\text{m}$ 以下であることがよい。

【0015】本発明の水素吸蔵合金の応用例の一つに二次電池が挙げられる。二次電池は、正極、セパレータ、電解液、負極により構成されており、本発明の水素吸蔵合金は、負極の構成材料として用いられる。この負極は、少なくとも水素吸蔵合金粉末と結着用樹脂によって構成されている。これらを混練して粘稠なペースト状にし、金属板等の上にスクレーパ又はワイヤバーで $250\mu\text{m}$ 以下の厚さのシートに成形し、このシートを、所定の大きさに切り出して負極として用いる。このとき、水素吸蔵合金粉末の平均粒径は、 $0.8\mu\text{m}$ 以上で $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。これは、 $0.8\mu\text{m}$ 以上により、シート形成時に水素吸蔵合金粉末表面に酸化膜が生成されるのを防止する。また、 $20\mu\text{m}$ 以下により、シート表面の平滑性を良好に保ち、水素の可逆的な吸蔵・放出を容易にするためである。さらに、 $15\mu\text{m}$ 以下にすることが一層好ましい。これにより、シートを $100\mu\text{m}$ 以下にしても、シート表面の平滑性を良好に維持することができる。

【0016】また、本発明の水素吸蔵合金は、結晶粒界を有しない単一の結晶粒で構成されているものである。金属は一つの部材全体が一つの結晶でできていることは希であり、通常は微細な結晶が集合している。この微細な結晶の間に結晶粒界が存在する。水素吸蔵合金では、水素ガスの吸蔵・放出に際して、水素が結晶内部に入り膨張・収縮を繰り返すために、内部歪みが集中する部分となる結晶粒界を起点として破壊が生じ、又は結晶粒毎に膨張・収縮方向が異なるためにずれが生じ、微粉化が促進される。しかし、本発明の水素吸蔵合金は、水素ガスの吸蔵・放出に伴う膨張・収縮において、内部に結晶粒界を有しない単一の結晶粒で構成されているために破壊の起点がなく、破壊が生じにくくなっている。さらに、結晶粒界に沿って生ずるずれがなく不整合な部分を生成することがなく微粉化を抑制することができる。このように結晶粒界を有しない単一の結晶粒で構成される粉体により、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用による粉体の微粉化を防止することができる。

【0017】ここでいう「結晶粒界」には、亜粒界は含まれない。結晶粒界の傾角が小さければ、両側にある結晶粒の原子配列に大きな変化がないために、内部歪みが他方の結晶粒に伝わり、内部に集中せず、結晶粒界がな

い状態とみなせるからである。さらに、本発明の水素吸蔵合金は、結晶内に欠陥が全くないものではない。空孔やTi等の形成元素の配置の違いによる格子欠陥、転位等の欠陥が含まれるものであってもよい。

【0018】本発明の水素吸蔵合金は、複数の結晶粒を有し、結晶粒界が粉体表面に表れず粉体内部にのみ存在するものであってもよい。これは、いくつかの結晶粒で構成される多結晶体であっても、単一の結晶粒が必ず粉体表面を形成するもので、粉体表面に結晶粒界が表れていないものをいう。この場合、粉体表面に表れない粉体内部に閉じこめられた結晶粒が存在していてもよい。先に説明したように、結晶粒界が粉体表面にある場合、結晶粒界の両側にある結晶粒の方位が異なり、結晶粒の膨張・収縮の方向が異なるために結晶粒界を挟んでずれが生ずる。このために、水素ガスの吸蔵・放出に伴う粉体の膨張・収縮により、結晶粒界でずれに伴う割れが生じ、粉体の微粉化が促進される。したがって、結晶粒界が粉体表面に表れず粉体内部にのみ存在する水素吸蔵合金では、粉体表面の割れによる微粉化を抑制することができる。

【0019】また、本発明の水素吸蔵合金は、メカニカルアロイング法(MA法)により製造されるものである。水素吸蔵合金の粉体を製造するには、この他に高速急冷法、鑄造法がある。鑄造法は、溶解炉に原料金属を投入して溶解し、鑄型に鑄込んで凝固させ、つぎにこの凝固させたインゴットを粉碎して粉体を製造するものである。高速急冷法には、代表的な例として、連続薄体を作るロール急冷法と熔融状態の金属に高圧アルゴンガスを噴射し直接粉体を得るガスアトマイズ法等がある。ガスアトマイズ法は、熔融する金属を高圧ガスで噴射して細かくして急激に冷却することにより、粉体を直接的に製造することができる。鑄造法は、徐冷して凝固させるためにマクロ偏析が生じやすい。急冷凝固法では、偏析の少ない均質な組織が得られるが、格子歪みが残留しやすい。また、金属を熔融しなければならず、製造コストが高くなってしまふ。MA法は、機械的合金法とも呼ばれ、高エネルギーの攪拌混合装置等で金属粉末に摩砕、混合を繰り返すことにより圧接、相互拡散を行い、均一な合金粒子を製造するものである。したがって、粉碎を同時に行うために、粉碎工程を設けて金属粉末の粒径を揃える必要がなく、原料粉の形態のままで合金化が可能である。特に、機械的エネルギーを利用することにより、2種類以上の金属粉末を融点より低い温度で合金粉末にすることができる。これにより、鑄造法や高速急冷法による合金化と比較して、粉体内の組成が均質で、偏析が少ない粉体を得られる。さらに、鑄造法のように粉体を製造するために粉碎工程を設ける必要がなく、さらに、高速急冷法のように原料金属を熔融する必要がないことによって、工程を簡略化できるために製造コストを削減することができる。また、このMA法は、高速急冷

法と比較して、熱力学的に不安定な組成範囲であっても、高融点の金属又は合金であっても、非晶質状態の粉体を容易に製造することができる。

【0020】また、MA法では、出発の原料金属（一部は合金であってもよい。）は粉体であり、MA法処理後も粉体状であり、後処理工程を簡略化することができる。例えば、本発明の水素吸蔵合金は、結着用樹脂と混合してシートにしてNi-H二次電池の負極として利用することができるが、この場合水素吸蔵合金が粉体で得られるために後工程で粉碎等の必要がなく非常に有利である。さらに、本発明の水素吸蔵合金は、MA法により非晶質の単相で、結晶粒界のない状態で得ることができる。このために、水素の吸蔵・放出による体積変化が粉体内で均一であり、内部歪みやずれが生じないために、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用を行っても割れによる粉体の平均粒径の変化が少なく、粉体の微粉化を防止し、耐久性に優れた水素吸蔵合金を得ることができる。

【0021】MA法としては、具体的には、水素ガスまたはアルゴンガス等の不活性雰囲気中で、ボールミル、振動ミル、アトライタ等によって機械的に高エネルギーで混合し、金属組織の微粉化またはアモルファス化を達成するものである。MA法処理条件は、用いる装置によって異なってくる。ボールミルを用いる場合は、ボールミル中の雰囲気はアルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性雰囲気または水素ガス雰囲気であり、好ましくは、不活性雰囲気がよい。これは、原料金属の酸化を防止するためである。ボールミルの回転数は、200rpm以上で、500rpm以下がよい。200rpm以下では、エネルギーが小さいために合金化が進まず、構成元素の濃度が一樣にならないし、また粉体組成物がアモルファス化しない。また、500rpm以上では、エネルギーが大きいために粉体組成物の粒径が小さくなり過ぎる。この回転速度により、粉体組成物全体をアモルファス構造にしたり、微細結晶粒の金属組織にしたりすることができる。この範囲で回転させることにより、構成元素の偏析の少ないアモルファス化した粉体組成物を得ることができる。ボールミルの処理時間は、40時間以上で500時間以下が好ましい。40時間以下では、合金化が進まず構成元素の濃度が一樣にならないし、また粉体組成物がアモルファス化しない。500時間以上では、アモルファス化、合金化、微細結晶粒化がこの前に終了しており、不必要な処理によって製造効率が低下し、また粉体表面に酸化膜が形成されるためである。処理時間は、全体がアモルファス化し、偏析のない粉体組成物を得るため、80時間以上で、300時間以下とすることがより一層好ましい。アトライタを用いる場合は、ボールミルと同様にアトライタ中の雰囲気は不活性雰囲気または水素ガス雰囲気であり、好ましくは、不活性雰囲気がよい。これは、原料金属の酸化を防止するためである。アトライタのインペラの回転数は、100rpm以

上で、400rpm以下がよい。100rpm以下では、ボールミルと同様に合金化が進まず構成元素の濃度が一樣にならないし、粉体組成物がアモルファス化しない。また、400rpm以上では、エネルギーが大きいために粉体組成物の粒径が小さくなり過ぎるためである。アトライタの処理時間は、20時間以上で250時間以下が好ましい。20時間以下では、合金化が進まず構成元素の濃度が一樣にならないし、また粉体組成物がアモルファス化しない。250時間以上では、処理が終了しており、不必要な処理によって製造効率が低下し、また粉体表面に酸化膜が形成されるためである。

【0022】本発明の水素吸蔵合金は、メカニカルアロイング法（MA法）により粉体組成物を製造し、つぎに熱処理されるものである。この熱処理により、MA法で製造された粉体組成物の金属組織を制御したり、粒径を制御することが可能になる。特に、MA法で全体がアモルファス化した粉体組成物では、熱処理により容易にbcc構造を有する単相で、結晶粒界のない単一の結晶粒によって構成されている粉体を得ることができる。また、多数の微細な結晶粒を有する粉体組成物では、熱処理後に多数の結晶粒を有していても、表面近傍では結晶粒界のない単一の結晶粒で形成されていて、結晶粒界が粉体表面に表れず粉体内部にのみ存在する粉体を製造することができる。さらに、熱処理は金属組織を制御するだけではなく、粉体組成物同士を熔融させ、又は構成元素を拡散させることで粉体組成物を一体化して成長させる。この一体化して成長させる速度を調整することにより、平均粒径を制御することができる。したがって、熱処理条件は、MA法で得られる粉体組成物と目的とする粉体の金属組織や平均粒径により異なってくるが、処理温度は、300℃以上1100℃以下が良く、処理時間は2分以上で5時間以下がよい。この条件より高温・長時間で処理すると、粒子相互の融着が激しくなり平均粒径が大きくなるため、後で分級工程が必要になる。また、この条件より低温・短時間で処理すると、粉体が非晶質状態のままでbcc構造の固溶体を生成しない。また、微細結晶粒のままで多くの結晶粒界が残り、また粉体表面に結晶粒界が残留するために、水素ガスの貯蔵・放出による水素吸蔵合金の膨張・収縮による微粉化が促進される。

【0023】このように、MA法と熱処理を組み合わせることで、粉体を実質的に結晶粒界のない単結晶状態に調整したり、結晶粒界が存在している場合であっても、その結晶粒界が粉体表面に表れず粉体内部にのみ存在する組織とすることができる。これにより、水素ガスの吸蔵・放出に伴う膨張・収縮時の体積変化による内部歪みや結晶粒界の両側におけるずれが生じないために、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用を行っても割れによって生ずる粉体の平均粒径の変化が少なく、水素吸蔵合金の微粉化を防止し、耐久性に優れた水素吸蔵合金を得ること

ができる。

【0024】また、本発明の水素吸蔵合金は、Mn、Fe、Co、Cu、Nb、Zn、Zr、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Al、Si、C、N、P及びBで構成される群の中から選択される1種又は2種以上の元素を、0.005以上0.1以下の範囲で含有するものであってもよい。これらは、Ti、Cr、Vのいずれかと置換し、格子寸法を拡大して水素吸蔵量を増加させるのに効果的な元素であり、好ましくは、第3、4、5周期に属する金属元素がよい。これは、Ti等が第3周期に属しており、同一周期ないしその前後がよいからである。さらに、周期表上で近い族に属することが好ましい。このために、第4周期のMn、Fe、Co、Niと第5周期でTi等と同一族にあるZr、Nb、Moが好ましく、特に、Mn、Zr、NbとMoが好ましい。これらの金属元素は単体でbcc構造となり、かつ、Ti、V、Crと置換しやすいため、安定したbcc構造となりやすい。

【0025】本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金の表面にNi含有表面層を形成してもよい。水素吸蔵合金の水素ガスの吸蔵・放出の反応速度を速めるには、水素吸蔵合金粉体表面にNiを付与して、電気的触媒機能を有する表面層を形成するのが有効である。しかし、合金表面に単にNi層を付与するだけでは、電気的触媒機能を果たさず、逆に反応速度を低下させ、また母相となるTi-Cr-V系水素吸蔵合金より水素吸蔵量が低くなってしまう。また、内部への水素の拡散速度が低く、水素の拡散に時間を必要とするために水素吸蔵量と水素ガスを吸蔵・放出する速度が低下する。そこで、水素吸蔵合金の表面にNi含有合金層を形成して、電気的触媒機能により反応速度を速めて水素吸蔵量を大きくすることができる。さらに、Niは耐酸化性が高いため、水素吸蔵合金表面にNi含有層を設けることにより、水素吸蔵合金製造時の酸化を防止することができる。

【0026】本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金表面にNi含有表面層を形成する方法としてMA法を用いてもよい。Ni含有合金層を形成する方法には、Ni粉末と水素吸蔵合金を混合し表面に付着させた後に、熱処

理してNi含有表面層を形成する方法、Ni粉末と水素吸蔵合金をMA法によりNi含有表面層を形成する方法または電気的・化学的に水素吸蔵合金表面にNiをメッキした後に熱処理してNi含有表面層を形成する方法等がある。好ましくは、MA法がよい。MA法では、水素吸蔵合金の粉末組成物をMA法で製造した後に、そのままNi粉末を投入し、さらにMA法によりNi含有表面層を形成するため、同一工程内で製造することができるからである。さらに、その後熱処理することにより熱処理工程を一度で済ませることができる。

【0027】

【実施例】本発明に係る水素吸蔵合金の実施例に関して説明する

MA法による合金化

Ti、Cr、Vの純度99.8%以上の金属を原料として、目開き53 μ mのメッシュを通過できるまで機械的に粉碎する。つぎに、外径4inchのステンレス製のポットに3/16inchの径のステンレス製ボールを容積比でほぼ1/3になるように充填し、所望の組成が得られるように粉体を秤量する。ついで、ポット内に、処理量が100gになるように金属原料を投入し、さらに、不活性ガスとしてArガスを充填して密閉する。このポットを、回転数400rpmで、100時間回転させて処理する。添加元素を加えるときも同様に、Ti等と一緒にポットに加える。

熱処理による調整

熱処理は、MA法による合金化後に、粉体に熱処理を施して、結晶粒径の適正化と結晶構造の制御を行うものである。熱処理は、不活性ガス雰囲気中の炉の中で、処理温度800℃、処理時間1分間の条件で行う。

Ni含有表面層の付与

平均粒径0.03 μ mのNi粉末を水素吸蔵合金粒子に加え、その混合物をボールミルによりMA法で処理し、その後熱処理することで、粉体粒子表面にNi含有表面層を付与する。

【0028】以下の表1に実施した例を示す。

【表1】

	組成				製造方法
	T i	V	C r	添加元素	
実施例 1	0.40	0.15	0.45	無し	MA法
実施例 2	0.42	0.20	0.38	無し	MA法
実施例 3	0.45	0.25	0.30	無し	MA法
実施例 4	0.30	0.40	0.30	無し	MA法
実施例 5	0.35	0.20	0.42	Z r : 0.03	MA法
実施例 6	0.35	0.20	0.41	N b : 0.04	MA法
実施例 7	0.35	0.20	0.40	M n : 0.05	MA法
実施例 8	0.40	0.15	0.45	N i 含有表面層	MA法
比較例 1	0.33	0.25	0.42	無し	高速急冷法
比較例 2	0.33	0.25	0.42	無し	鑄造法

ここで、比較例1の高速急冷法では、T i、C r、Vの純度99.8%以上の金属原料を処理量100gになるように秤量して、これを高周波誘導炉で熔融し、アルゴンガスを用いるガスアトマイズ法により製造する。また、比較例2の鑄造法は、真空中で高周波誘導炉によって、処理量100gを熔融し、金型に鑄込んでインゴットを得、この表面をグラインダー等で削り落とした後、ハンマーミルで粗砕し、ボールミルで微粉碎した。比較例1と2は、実施例と同じ条件で熱処理した。

【0029】以下に上記水素吸蔵合金の評価方法について説明する。結果は表2に示す。

水素吸蔵量の測定

ジーベルツ装置を用い、水素ガス雰囲気における水素吸蔵-放出量測定により、PCT (P: 水素圧力、C: 組成、T: 温度) 特性を求めた。測定は40℃で行うが、測定の1回目では、この測定温度では放出しきれない水素吸蔵量を含むため、2回の測定を行い実際に水素放出量として利用できる有効量を水素吸蔵量として評価する。

結晶状態、内部に閉じこめられた結晶粒界の有無の評価
結晶状態の評価では、水素吸蔵合金が結晶粒界のない単一の結晶粒で構成される粉体であるか、多数の結晶粒で構成されている粉体であるかについて評価する。S

EM (走査型電子顕微鏡) で粉体断面を観察し、粒界の有無により評価する。SEM観察用試料は、硬化型エポキシ樹脂上に水素吸蔵合金の粉体を散布して固定し、研磨した後にカーボン蒸着する。この試料を、SEMで観察すると、結晶粒界が線状に観察され、この線状の有無により判断することができる。さらに、結晶粒界が粉体表面に表れているか否かは、SEMで粉体表面を観察して線状の結晶粒界の有無により判断することができる。断面観察と表面観察の双方で結晶粒界が観察できなければ、単一の結晶粒で構成されていると判断できるし、断面観察と表面観察の双方で多数の結晶粒界が観察できれば、多数の結晶粒で構成されていて、かつ結晶粒界が粉体表面に表れていると判断できる。

粉体の平均粒径: 平均粒径の変化の測定

ガス圧で粉体粒子を分散させた後、レーザ光を照射し、粒子からの散乱強度を測定して、コンピュータで解析して平均粒径をもとめる。平均粒径の変化は、水素吸蔵合金粉体を温度可変の容器内に入れ、水素ガスを一定圧力にし、その後試料の水素ガスの吸蔵・放出速度に合わせて容器内の加熱・冷却を50回繰り返した時の平均粒径を測定して実験前の平均粒径との差を評価する。

【0030】これらの結果を表2に示す。

【表2】

	水素吸蔵量 (wt. %)	結晶状態	粉体表面の 結晶粒の有 無	平均粒径 (μm)	平均粒径 の差 (μm)
実施例 1	2.45	多結晶	無し	15	1.5
実施例 2	2.40	単結晶	無し	8	0
実施例 3	2.38	単結晶	無し	5	0
実施例 4	2.30	単結晶	無し	15	0
実施例 5	2.42	単結晶	無し	4.5	0
実施例 6	2.40	単結晶	無し	6.8	0
実施例 7	2.25	多結晶	無し	13	2.0
実施例 8	2.42	単結晶	無し	6	0
比較例 1	2.38	多結晶	有り	17	6.0
比較例 2	2.30	多結晶	有り	80	12.0

ここで、「単結晶」とは、粉体が結晶粒界のない単相で、単一の結晶粒で構成されていることをい、「多結晶」とは、多数の結晶粒で構成されていることをいう。

【0031】水素吸蔵量に関しては、実施例1～7と比較例1～2を比べると、組成と結晶状態で大きな差がないことがわかる。水素吸蔵合金に吸蔵される水素原子は、結晶格子の特定の位置を占めるので、結晶構造・格子寸法が決まれば、水素吸蔵量がほぼ決定されるものと考えられる。また、結晶状態の単結晶・多結晶の差は結晶粒界の有無であり、結晶粒界の占める体積は非常に小さいので水素吸蔵量に影響を与えないことがわかる。しかし、この中でNi含有表面層を有している実施例8が、やや大きい値を示している。これは、水素ガスの吸蔵・放出の反応速度が速く、有効な水素吸蔵量が多いためである。実施例1～8と比較例1～2では、水素ガスの貯蔵・放出による繰返使用に対する平均粒径の変化に大きな差がある。比較例1～2のように、多結晶で粉体内部に多数の結晶粒界が観察され、かつ結晶粒界が粉体表面に表れている場合には、平均粒径の変化が大きくなっている。これは、多数の粉体に割れが生じていることを示している。実施例1と7のように、多結晶であるが、粉体表面に結晶粒界が表れず粉体内部にのみ存在する場合には、水素ガスの吸蔵・放出による平均粒径の差が小さくなっている。これから、粉体内部に結晶粒界があっても多数の結晶粒で構成されていても、粉体表面に結晶粒界がないことによって、微粉化が起こりにくい。また、実施例2～6と8のように、単一の結晶粒で構成されていて、粉体表面に結晶粒界が観察されていない場合には、平均粒径の大小に係わらず、平均粒径の変化がない。これにより、水素ガスの吸蔵・放出の繰返使用を行っても、粉体の割れの発生がなく、微粉化が生じていな

いことがわかる。

【0032】さらに、熱処理条件が同一であることから、MA法と熱処理の組合せることで、鋳造法及び高速急冷法と比較して、目的の結晶状態の制御、結晶粒界の制御、平均粒径の制御が容易であることがわかる。粉体までの製造コストは、実施例1～8のMA法ではほぼ同一であり、このときの製造コストを指数100とすると、比較例1の高速急冷法では指数135であり、比較例2の鋳造法は指数115である。これにより、MA法で製造される水素吸蔵合金は、他の方法で製造される水素吸蔵合金に比べて製造コストが削減され、繰返し使用によっても微粉化が生じにくく耐久性があることがわかる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金では、 $\text{Ti}_a - \text{V}_{1-a-b} - \text{Cr}_b$ （ここで、 a は0.2以上で0.5以下、 b は0.1以上で0.55以下、 $a+b$ は0.4以上で0.9以下の範囲にある。）の組成で体心立方晶構造を有する単相の粉体で、体積平均粒径を0.5 μm 以上で40 μm 以下とすることにより、水素吸蔵量が高く、しかも、水素ガスの吸蔵・放出による繰返使用による微粉化を防止して優れた耐久性を得ることができる。また、本発明の水素吸蔵合金では、粉体の結晶状態又は結晶粒界の存在状態を制御することにより、水素ガスの吸蔵・放出による繰返使用による微粉化をさらに防止することができる。また、MA法で製造することにより、製造工程を簡略化して製造コストを削減することができる。さらに、第4元素の添加又はNi含有表面層の付与によって、水素ガスの吸蔵・放出の反応速度を速くすることができる。